

ХИМИЯ 1,3-БИФУНКЦИОНАЛЬНЫХ СИСТЕМ. XI¹

Исследование превращений 5,5-диалкил-1,3-диоксанов на катализаторе Рт/Т с применением микрореакторной техники

Й. АПЬОК, М. БАРТОК и Р. А. КАРАХАНОВ²

Кафедра органической химии Университета им. Йожефа Аттилы,
г. Сегед

(Поступило в редакцию 30-ого ноября, 1969 г.)

Нами было исследовано каталитическое превращение некоторых 5-замещённых 1,3-диоксанов на катализаторе Рт/Т в присутствии водорода при 200—350 °С с использованием микрореакторной техники. Были определены изменение степени превращения и главные направления реакций в зависимости от температуры. Реакционная способность 5-замещённых диоксанов изменяется в зависимости от заместителей. Главными направлениями превращения являются изомеризация в сложные эфиры и алкоксальдегиды, гидрогенолиз в моноэфиры диола и полное расщепление диоксанового кольца

В ряду ранее рассмотренных нами диоксанов [1—6] было изучено влияние алкильных заместителей, расположенных непосредственно рядом с химической связью С—О. Реакционная способность и главные направления превращения диоксанов были интерпретированы на основании взаимодействия заместителей с соседними связями С—О. Исходя из строения молекул 5-алкил- и 5,5-диалкил-1,3-диоксанов не следует ожидать существенного влияния заместителей на направление превращения, т. к. заместители не указывают непосредственного влияния на связи С—О. Однако при контактно каталитических превращениях, кроме электронных эффектов заместителей, сказывается относительное пространственное расположение молекулы и ее заместителей. Такой подход к вопросу объясняет почему 1,3-диоксаны рассматриваются отдельно от других диоксанов. По литературным данным 5,5-диалкил-1,3-диоксаны превращаются в 3,3-диалкил-β-окиси с выходом 10—30% на кислых катализаторах в паровой фазе, причем выход β-окисей зависит от условий и от строения исходного диоксана [7—9]. Образование β-окиси из 5,5-диметил-1,3-диоксана авторы связывают симметричным строением диоксана, причем образующаяся 3,3-диметил-β-окись является более стабильной среди различных β-окисей.


Нами были проведены опыты над кислыми катализаторами в паровой фазе по получению 3,3-диэтил-β-окиси из 5,5-диэтил-1,3-диоксана на обычной лабораторной проточной установке в присутствии азота. Катализатором

¹ Сообщено X: Acta Chim. Hung. (в печати).

² ИОХ им. Н. Д. Зелинского АН СССР.

служила фосфорная кислота на алюмосиликате и на кизельгуре. В интервале 280—410° не наблюдали образования β -окиси во всех диапазонах изменения количества катализатора, объемной скорости диоксана и воды.

Более подробно были изучены превращения 5-алкил- и 5,5-диалкил-1,3-диоксанов на катализаторе Рт/Т³ в присутствии водорода с помощью микро-реактора вмонтированного в газовый хроматограф. В настоящей работе были изучены следующие соединения:

Формалия:  где $R_1 = R_2 = \text{CH}_3$ (I); $R_1 = R_2 = \text{C}_2\text{H}_5$ (II);

$R_1 = R_2 = \text{C}_4\text{H}_9$ (III)

Ацетали:  где $R_1 = R_2 = R_3 = \text{CH}_3$ (IV);

$R_1 = \text{CH}_3$, $R_2 = R_3 = \text{C}_2\text{H}_5$ (V);

$R_1 = \text{CH}_3$, $R_2 = \text{H}$, $R_3 = \text{C}_4\text{H}_9$ (VI).

Обсуждение результатов

Каталитические превращения циклических формалей

В случае превращения соединений I, II, III в результате изомеризации образуются формиаты. Однако, вследствие расщепления диоксенового кольца и различных вторичных процессов, образуются также большие количества газообразных продуктов.

Для сравнения реакционной способности 1,3-диоксанов, на рис. 1 приведена степень превращения соединений I-III и 1,3-диоксана⁴.

Как видно из рис. 1 реакционная способность убывает в ряду 5-бутил- > 5,5-диэтил- > 5,5-диметил-1,3-диоксан > 1,3-диоксан. В катализатах в вышеописанном ряду соединений найдены соответствующие формиаты при температуре 300° с выходами: 17,5; 8; 17; 6.

Каталитические превращения циклических ацеталей

Превращения соединений IV, V, VI были изучены нами при тех же условиях на катализаторе Рт/Т в присутствии водорода. Происходят те же самые процессы, которые наблюдались в случае 2-алкил-1,3-диоксанов [1—3]. Главным процессом является изомеризация в соответствующий сложный эфир. Состав катализаторов был определен с помощью газовой хроматографии. Результаты анализа в случае соединения V приведены в табл. 1 и на рис. 2.

Как видно из этих данных, главным продуктом превращения является сложный эфир, выход которого проходит через максимум в зависимости от температуры. Выход газообразных и легкокипящих продуктов возрастает

³ Синтез и физические свойства исходных соединений см. по лит. [10, 12], а получение и свойства катализатора Рт/Т по лит. [11, 12].

⁴ Превращение 1,3-диоксана дано по лит. [2].

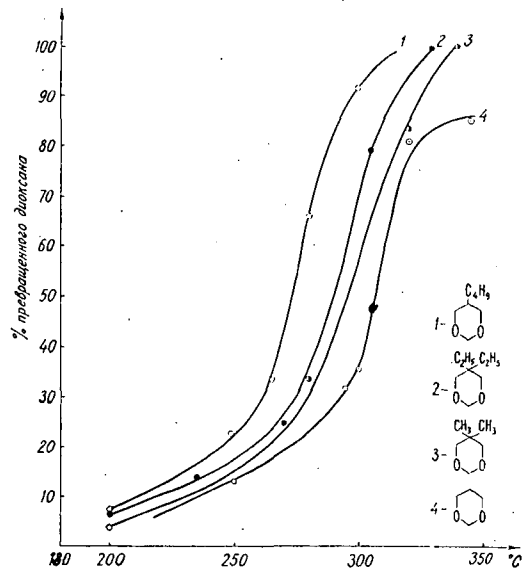


Рис. 1. Сравнение изменения степени превращения 1,3-диоксанов — циклических формалей на Pt/T в присутствии водорода, в зависимости от температуры

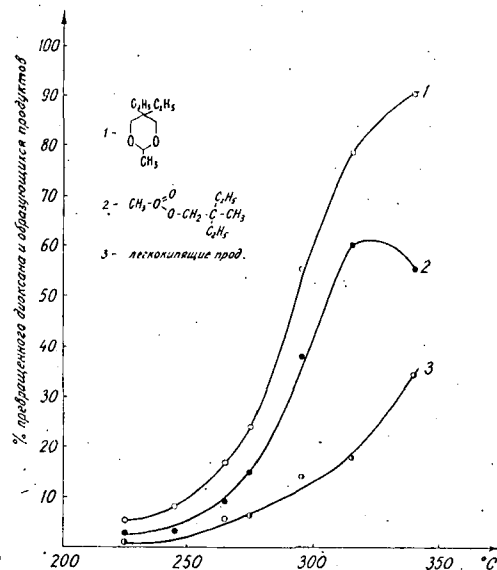


Рис. 2. Изменение степени превращения и выходов главных продуктов при превращении 2-метил-5,5-диэтил-1,3-диоксана (V)

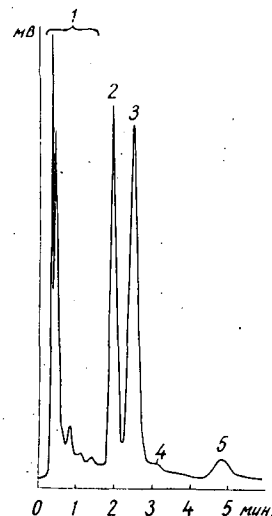
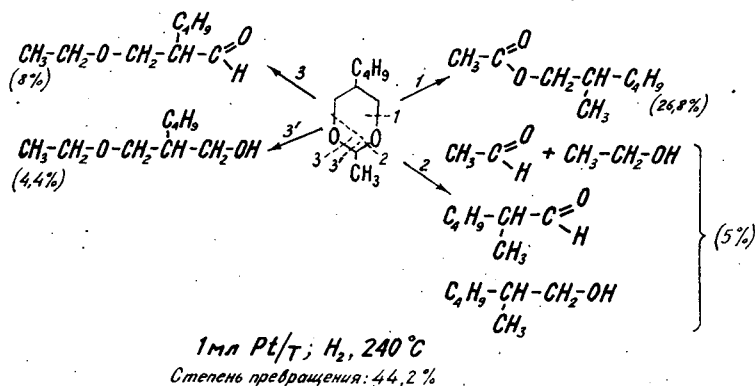


Рис. 3. Типичная хроматограмма превращения V на Pt/T в токе водорода при 295 °C
1. легкокипящие продукты, 2,2,2-диэтилпропилацетат, 3. V, 4. 1-этокси-2,2-диэтилпропионовый альдегид, 5. 1-этоУси-2,2-диэтилпропиловый спирт. Условия хроматографического анализа: неподвижная фаза конлнки длиной 1 м — полипропиленгликольадипат; температура термостата — 162 °C; скорость газа носителя водорода — 60 мл/мин; ток моста детектора — 160 мА; предельное отклонение компен зографа — 2мВ; количество проб — 0,005 мл

ние выходов алкоксиальдегида и моноэфира диола. В то же время выход сложного эфира значительно увеличивается. Эти данные свидетельствуют о том, что с повышением температуры возрастает избирательность изомеризации в сложный эфир за счет других направлений реакции по следующей схеме превращения VI:



При сравнении особенностей превращения изомерных диоксанов V и VI. можно видеть, что степень превращения больше соединения VI (см. рис. 5).

Иными словами 2-метил-5,5-диэтил-диоксан-1,3(V) является более ста-

бильным среди двух изомеров. Раньше нами было показано [4, 5], что с ростом числа алкильных заместителей у атома углерода C-2 и C-4 (соседнего с атомами кислорода) повышается склонность диоксана к превращению, т. е. стабильность кольца уменьшается. Здесь наоборот, рост числа алкильных заместителей повышает стабильность молекулы. Эти результаты аналогичны данным, полученным при превращении β-оксидов на катализаторе Pt/T в присутствии водорода [13].

Что касается процентного соотношения продуктов превращений, рас-

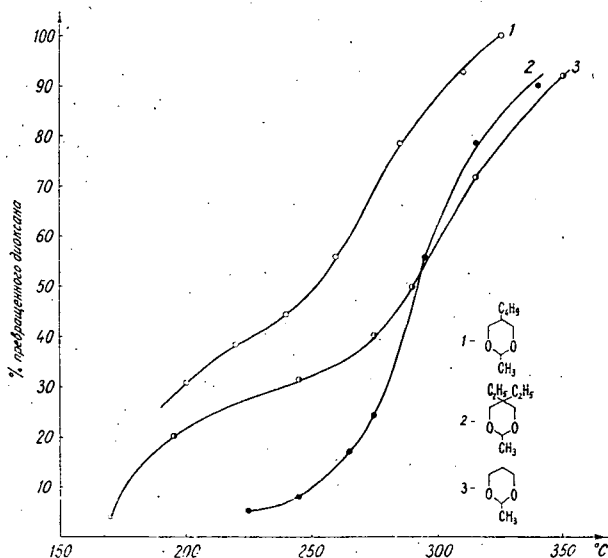


Рис. 5. Сравнение изменение степени превращения 1,3-диоксанов — циклических ацеталей — на Pt/T в токе водорода в зависимости от температуры

смаатриваемых 5-замещённых-1,3-диоксанов видно, что в случае VI выходы сложного эфира, алкоксиальдегида и диолмоноэфира больше, чем в случае V в аналогичных температурных условиях.

Сопоставляя результаты, полученные при превращении ряда 5-замещённых-1,3-диоксанов на катализаторе Pt/T в присутствии водорода, можно сделать следующие выводы:

1. Алкильные заместители в 5-ом положении диоксанового кольца способствуют превращению как в случае формалей, так и в случае ацеталей.

2. С ростом молекулярного веса заместителей возрастает степень превращения.

3. Присутствие двух заместителей в 5-ом положении приводит к уменьшению склонности к превращению по сравнению одним заместителем с одинаковым молекулярным весом.

4. Главные направления превращений соответствуют найденным нами ранее направлениям.

5. В случае ацеталей преобладает изомеризация в сложный эфир.

6. Из настоящих и предыдущих экспериментальных данных видно, что в ряду алкилзамещённых 1,3-диоксанов влияние заместителей в зависимости от их положения в кольце диоксана убывает в ряду: C-2 > C-4 > C-5.

* * *

Литература

- [1] Апьок, Й., М. Барток, Р. А. Караханов, Н. И. Шуйкин: Изв. АН СССР, сер. хим. **1968**, 2357.
- [2] Апьок, Й., М. Барток, Р. А. Караханов, К. Ковач: Acta Phys et Chem. Szeged **14**, 99 (1968).
- [3] Апьок, Й., М. Барток, Р. А. Караханов, Н. И. Шуйкин: Успехи Химии **38**, 72 (1969).
- [4] Bartók, M., J. Apjok, R. A. Karakhanov, K. Kovács: Acta Chim. Hung. (в печати).
- [5] Апьок, Й., М. Барток, Р. А. Караханов, К. Ковач: Acta Phys. et Chem. Szeged (в печати).
- [6] Апьок, Й., М. Барток: Acta Chim. Hung. (в печати).
- [7] Rondestvedt, Ch. S., Jr.: J. Am. Chem. Soc., **84**, 3319 (1962).
- [8] Wirth, M. M.: Англ. пат., 882 885 (1959); С. А., **56**, 11 572 (1962).
- [9] Шуйкин, Н. И., М. Барток, Б. Козма: Изв. АН СССР сер. хим. **1967**, 157.
- [10] Апьок, Й., М. Барток, Р. А. Караханов, Н. И. Шуйкин: Изв. АН СССР сер. хим. **1968**, 2352.
- [11] Bartók, M., Sz. Fényi: Acta Phys. et Chem. Szeged **12**, 157 (1966).
- [12] Апьок, Й.: Кандидатская диссертация, Москва, 1969.

CHEMISTRY OF 1,3-BIFUNCTIONAL SYSTEMS. XI

Study of transformation of 5,5-dialkyl-1,3-dioxanes on Pt/t catalyst by microreactor technique

J. Apjok, M. Bartók, R. A. Karakhanov

Transformation of some 5-substituted 1,3-dioxanes on Pt/T catalyst was studied in the presence of hydrogen at 200—350 °C by microreactor technique. Change of the transformation degree and its main trends were determined in the function of the temperature. Reactivity of the 5-substituted dioxanes changed with the substituents. The chief trends of the transformation are as follows: isomerization into ester and alkoxyaldehyde, resp., hydrogenolysis into diol-monoether, and total fragmentation of the dioxane ring.